

# BEST AVAILABLE COPY

85.217699/36 BASF AG 16.02.84 DE-405522 (29.09.85) C25h.03	A85 E16 J03 (A18 A88) •DF 3405.522-A	BADI 16.02.84 A(4-E10, 10 E1, 10 E12, 12 E9, 12-M3, 12-M4, 12-W1A) E(10, 103)
Purification of carboxylic acids by electrolysis - using perfluorinated olefin polymer and crosslinked polystyrene semipermeable ion exchange membranes	(N,N'-Bis(18-crown-6)-N,N,N',N'-tetracarboxylic diimide)	Anode zones is kept constant by the addition of water.
(N,N'-Bis(18-crown-6)-N,N,N',N'-tetracarboxylic diimide)	Cationic exchange membranes of 0.15 m <sup>2</sup> surface. The middle/cathode zone separator comprised a TFE/pentafluoro-ether copolymer contg. ester and sulphonyl fluoride Rps. A 50 $\mu$ layer of a sulphonamide was present on the cathode facing side. A sulphonated 95.2 wt. % styrene/4.8 wt. % DVB copolymer membrane sepd. the anode/cathode chambers. A Ni cathode, and a Ti/Pt anode were used with 25% NaOH electrolyte. The anolyte was 10% aq. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . 30 KG of 40% sodium diethylenetriamine penta-acetate (DTPA) soln. was pumped in at 25°C and processed at a current density of 2KA/m <sup>2</sup> . DTPA of 99.8% purity was obtid. in 96.5% yield. (App 1677RKMDwgNo0/0).	USE/ADVANTAGE The process is useful for the prodn. of e.g. nitrilo-triacetic acid or diethylene trimine pentanoic acids of high purity and in high yield.

EXAMPLE  
A 3 compartment electrodiolysis cell, was equipped with cationic exchange membranes of 0.15 m<sup>2</sup> surface. The middle/cathode zone separator comprised a TFE/pentafluoro-ether copolymer contg. ester and sulphonyl fluoride Rps.

A 50  $\mu$  layer of a sulphonamide was present on the cathode facing side. A sulphonated 95.2 wt. % styrene/4.8 wt. % DVB copolymer membrane sepd. the anode/cathode chambers. A Ni cathode, and a Ti/Pt anode were used with 25% NaOH electrolyte. The anolyte was 10% aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 30 KG of 40% sodium diethylenetriamine penta-acetate (DTPA) soln. was pumped in at 25°C and processed at a current density of 2KA/m<sup>2</sup>. DTPA of 99.8% purity was obtid. in 96.5% yield. (App 1677RKMDwgNo0/0).

DE9405522-A

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 3405522 A1

(51) Int. Cl. 4:  
C 25 B 3/00

(71) Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Habermann, Wolfgang, 6500 Mainz, DE; Hock,  
Karl-Ludwig, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Hammes,  
Peter, Dr., 6701 Ruppertsberg, DE; Schneider, Rolf,  
Dr., 6800 Mannheim, DE; Thoma, Peter, Dr., 6710  
Frankenthal, DE

Behördeneigentum

(54) Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel N-CH<sub>2</sub>-COOH enthalten, aus deren Alkali- oder Erdalkali-Salzen

Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel >N-CH<sub>2</sub>-COOH enthalten, aus deren Alkali- oder Erdalkali-Salzen durch Elektrodialyse der wäßrigen Lösungen der Salze in der Mittelzone einer Elektrolysezelle, die durch semipermeable Trennwände in eine Kathodenzone, eine Anodenzone und eine Mittelzone unterteilt ist, wobei man als Anolyt eine wäßrige Säure und als Katolyt eine wäßrige Lösung eines Elektrolyten verwendet.

DE 3405522 A1

DE 3405522 A1

# BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

3405522  
O.Z. 0050/36964

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $> N-CH_2-COOH$  enthalten, aus deren Alkali- oder Erdalkali-Salzen in wäßriger Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrigen Lösungen der Salze in der Mittelzone einer Elektrolysezelle, die durch semipermeable Trennwände in eine Kathodenzone, eine Anodenzone und eine Mittelzone unterteilt ist, elektrolysiert, wobei man als Anolyt eine wäßrige Säure und als Katolyt eine wäßrige Lösung eines Elektrolyten verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als semipermeable Trennwände Kationenaustauschermembranen verwendet.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kationenaustauschermembranen zur Trennung der Mittelzone von der Kathodenzone Polymerisate perfluorierter Olefine einsetzt, wobei die Polymerisate Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen enthalten und die Membranen auf der der Kathode zugewandten Seite eine Schicht aufweisen, die Sulfonamidgruppen enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kationenaustauschermembranen zur Trennung der Mittelzone von der Anodenzone Copolymerisate aus 96 bis 94 Gew.% Styrol und 4 bis 6 Gew.% Divinylbenzol verwendet, die 5 bis 5,2 mval Sulfonsäuregruppen/g trockene Membran enthalten.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Anolyt Schwefelsäure oder Phosphorsäure einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katolyt eine wäßrige Alkalilauge einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Elektrolyse die Konzentration des Elektrolyten in der Kathoden- und Anodenzone durch Zuführen von Wasser konstant hält.

40

431/83 Ks/ro 15.02.1984

# 100% AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

3405522  
o.z. 0050/36964

2.

Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, aus deren Alkali- oder Erdalkali-Salzen

05 Die Gewinnung von reinen Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, z.B. Nitrilotriessigsäure oder Diethylen-triaminpentaessigsäure, aus den entsprechenden Alkali-Salzen durch Einwirkung von Säuren in wäßriger Lösung ist technisch nur mit einem großen Arbeitsaufwand möglich. Die Ausbeuten sind relativ niedrig, weil die Carbonsäuren unter den Umsetzungsbedingungen schlecht kristallisieren.

Eine Umsetzung der Alkali-Salze, z.B. des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure, mit festen Ionenaustauschern ist in der Praxis nicht durchführbar, weil die Diethylentriaminpentaessigsäure auf Grund der 15 schlechten Löslichkeit in Wasser bereits in den Poren der Ionenaustauscher ausfällt und dadurch den weiteren Kationenaustausch zwischen Salz und dem Ionenaustauscher blockiert. Ein Arbeiten mit flüssigen Kationenaustauschern zur Herstellung der freien Säuren scheitert daran, daß eine Abtrennung der flüssigen Kationenaustauscher von den freien Säuren nicht 20 oder nur unvollständig möglich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, aus 25 deren Alkali- oder Erdalkalisalzen in wäßriger Lösung aufzuzeigen, wobei man die den Salzen zugrundeliegenden Säuren in möglichst reiner Form erhält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Gewinnung von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $>\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, aus deren Alkali- oder Erdalkali-Salzen in wäßriger Lösung, wenn man 30 die wäßrigen Lösungen der Salze in der Mittelzone einer Elektrolysezelle, die durch semipermeable Trennwände in eine Kathodenzone, eine Anodenzone und eine Mittelzone unterteilt ist, elektrolysiert, wobei man als Anolyt eine wäßrige Säure und als Katolyt eine wäßrige Lösung eines Elektrolyten 35 verwendet.

Als Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, eignen sich beispielsweise Nitrilotriessigsäure,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  (I),

# BEST AVAILABLE COPY

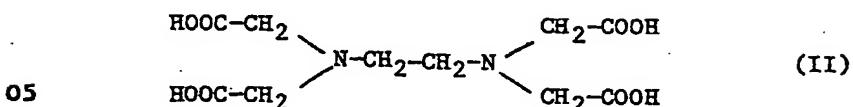
BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

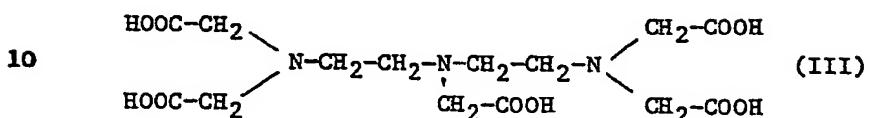
3405522  
o.z. 0050/36964

• 3 •

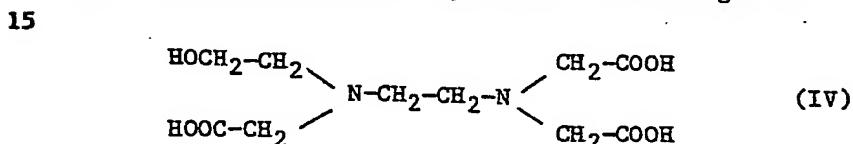
## Ethylendiamintetraessigsäure



## Diethylentriaminpentaessigsäure



## und N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiaminotriessigsäure



20 Bedingt durch die Herstellung liegen die obengenannten Carbonsäuren in Form der Alkali-Salze vor. Die Alkali- oder Erdalkali-Salze dieser Säuren sind sehr leicht in Wasser löslich, während die freien Säuren in Wasser bei einer Temperatur von 20°C relativ schwer löslich sind. Zur Gewinnung der Säuren der Formeln (I) bis (IV) unterwirft man 5 bis 50 %ige wäßrige  
 25 Lösungen der Alkali- oder Erdalkalisalze dieser Säuren der Elektrodi-  
 alyse. Als Alkalosalze kommen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumsalze  
 in Betracht.

Die wäßrigen Lösungen der Salze werden dabei einer Mittelzone einer  
 30 Elektrolysezelle zugeführt, die durch semipermeable Trennwände in eine Kathodenzone, eine Anodenzone und eine Mittelzone unterteilt ist. Zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes von der Mittelkammer der Elektrolysezelle verwendet man Kationenaustauschmembranen. Geeignete Kationenaustauscher sind beispielsweise Polymerisate oder Copolymerisate  
 35 aus Styrol, Styrol und Divinylbenzol, Styrol und Maleinsäureanhydrid, Divinylbenzol und Maleinsäureanhydrid, Acrylester und Divinylbenzol, Methacrylsäureester und Divinylbenzol, Olefine, perfluorierten Olefine, oder Polykondensationsprodukte auf Basis von Phenol und Aldehyden, Resorcin und Aldehyd sowie Anisol und Aldehyd. Als Aldehyd kommt vorzugsweise  
 40 Formaldehyd in Betracht. Wesentliches Merkmal dieser Kationenaustauscher besteht darin, daß sie ladungstragende Gruppen enthalten. Als ladungs-  
 tragende Gruppen kommen hauptsächlich Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen in Betracht. Die Copolymeren enthalten 4 bis 8,5 mval ladungstragende

# BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

-8-  
.4.

3405522  
O.Z. 0050/36964

Gruppen/g trockene Membran. Von den perfluorierten Olefinen verwendet man vorzugsweise Copolymerisate aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten perfluorierten Ethern, die Carbonsäureester- und/oder Sulfonsäurefluoridendgruppen enthalten.

05

Die Kationenaustauschermembranen auf Basis der oben beschriebenen Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisate sind bekannt.

Zur Trennung der Mittelzone von der Kathodenzone verwendet man Copolymerisate aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten Ethern, die Carbonsäureester und Sulfonsäurefluoridendgruppen enthalten, wobei die Membranen auf der der Kathode zugewandten Seite eine Schicht aufweisen, die zusätzlich noch Sulfonamidgruppen enthält. Die Dicke der Sulfonamidgruppen enthaltenden Schicht beträgt 20 bis 100 µm.

15

Um die Mittelzone von der Anodenzone abzutrennen, verwendet man vorzugsweise eine Kationenauschermembran auf Basis eines Copolymerisates aus 96 bis 94 Gew.% Styrol und 4 bis 6 Gew.% Divinylbenzol, das 5 bis 5,2 mVal Sulfonsäuregruppen/g trockene Membran enthält.

20

Als Kathoden verwendet man solche Materialien, die im Katolyten korrosionsbeständig sind und eine geringe Wasserstoffüberspannung aufweisen. Geeignet sind beispielsweise Edelstähle, Chromnickel-Stähle, Nickel, Nickeleisenlegierungen, deren Eisengehalt jeweils 65 bis 95 Gew.%

25 beträgt (derartige Materialien sind beispielsweise aus der DE-OS 30 03 819 bekannt), Eisen, das mit Nickeleisenlegierungen beschichtet ist, alkalibeständige Titan-Zirkon-Legierungen, wie z.B. Titan-Eisen, Titan-Nickel, Zirkon-Eisen und Zirkon-Nickel. Materialien für die Anode sind beispielsweise Titan, Tantal, Niob oder Niob-Tantal-Legierungen, die 30 oberflächlich mit Platinmetallen, Platinmetalloxiden oder vorzugsweise mit Platinaten dotiert sind und eine geringe Wasserstoffüberspannung aufweisen. Die Wasserstoffüberspannung sollte bei  $1 \text{ KA/m}^2$  weniger als 300 mV betragen, um die Bildung von Peroxydgruppen und Ozon im Anolyten zu vermeiden.

35

Als Anolyt verwendet man vorzugsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure, während man als Katolyt einen Elektrolyten verwenden kann, z.B. eine Säure, eine Salzlösung oder eine Base. Vorzugsweise verwendet man jedoch als Katolyt eine Base, die das gleiche Kation aufweist, wie das Salz, aus 40 dem in der Mittelzone der Elektrolysezelle die freie Carbonsäure hergestellt werden soll. Geht man beispielsweise vom Pentanatriumsalz der Diethylenetriaminpentaessigsäure aus um die Diethylenetriaminpentaessigsäure (Verbindung der Formel III) herzustellen, so verwendet man als Katolyt

# BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

3405522  
o.z. 0050/36964

. 5 .

Natronlauge. Die Elektrolytkonzentration im Kathodenraum beträgt 1 bis 45, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.%. Die Konzentration der Mineralsäuren im Anodenraum liegt zwischen 1 bis 70 und vorzugsweise 5 bis 30 Gew.%. Die Verwendung von Schwefelsäure als Anolyt ist bevorzugt.

05

Die Temperatur, bei der die Elektrolyse durchgeführt wird, kann in einem weiten Bereich schwanken. Vorzugsweise liegt sie in dem Bereich von 15 bis 40°C. Die Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkali-Salzen von Carbonsäuren, die Struktureinheiten der Formel  $> \text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  enthalten, kann kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise wird die Salzlösung der Mittelzone einer Elektrolysezelle zugeführt, während man den Kathodenraum und den Anodenraum mit den oben beschriebenen Elektrolyt-Lösungen füllt und die Elektrolyse bei Stromdichten von 0,1 bis 8 KA/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1 bis 3 KA/m<sup>2</sup> solange durchführt, bis in der Mittelzone der Elektrolysezelle der Natriumgehalt auf einen Wert unterhalb von 500 ppm gefallen ist. In der Mittelzone der Elektrolysezelle scheidet sich dann die freie Säure in kristalliner und sehr reiner Form ab, während im Anodenraum die Konzentration an Schwefelsäure und im Kathodenraum die Konzentration an Natronlauge ansteigt. Die Elektrolyse kann jedoch auch so geführt werden, daß man während der Elektrolyse die Konzentrationen des Elektrolyten in der Kathoden- und der Anodenzone durch Zuführen von Wasser jeweils konstant hält. Bei geeigneter Konstruktion der Elektrolysezelle kann die Elektrolyse auch kontinuierlich durchgeführt werden.

25

Bei der Elektrolyse entsteht in jedem Fall an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff. Im Kathodenraum kann beispielsweise bei Einsatz des Natrium-Salzes einer Säure Natronlauge gewonnen werden. Die so gewonnene Natronlauge zeichnet sich durch eine sehr hohe Reinheit aus, beispielsweise ist es mit Hilfe dieses Verfahrens möglich, chloridfreie 20 bis 40 gew.%ige Natronlauge neben den Carbonsäuren der Formeln (I) bis (IV) herzustellen.

## Beispiel 1

35

Eine dreigeteilte Elektrodialysezelle wird mit zwei Kationenaustauscher-membranen von je 0,15 m<sup>2</sup> Oberfläche bestückt. Die Kationenaustauscher-membran, die die Mittelkammer vom Kathodenraum trennt, ist im Handel erhältlich und besteht aus einem Sulfonsäure- und Carboxylgruppen als Ladungsträger enthaltendem Copolymerisat aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten perfluorierten Ethern, die Carbonsäureester und Sulfonsäure-fluoridgruppen enthalten. Die Membran hat eine Stärke von 0,8 mm und besitzt auf der der Kathode zugewandten Seite eine ca. 50 µm dicke Sulfon-

# BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

3405522  
O.Z. 0050/36964

- 5 -  
6.

amid-Schicht. Zur Trennung von Anodenraum und Kathodenraum wird eine Membran aus einem Polymerisat aus 95,2 Gew.% Styrol und 4,8 Gew.% Divinylbenzol eingesetzt, wobei dieses Polymerisat als ladungstragende Gruppen 5,2 mval Sulfonsäuregruppen/g trockene Membran besitzt. Als Kathode verwendet man eine durch Sandstrahlung aufgerauhte Nickelelektrode mit einer Oberfläche von  $0,15 \text{ m}^2$ . Die Anode besteht aus einer  $0,15 \text{ m}^2$  großen Titanelektrode, die mit einer Platinat-Dotierung versehen ist. Der Elektrolyt im Kathodenraum besteht aus 25 gew.%iger wäßriger Natronlauge. Als Anolyt wird eine 10 gew.%ige wäßrige Schwefelsäure verwendet.

10 In der Mittelkammer der Elektrolysezelle werden 30 kg einer 40 gew.%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Diethylentriaminpentaessigsäure bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  umgepumpt und mit einer Stromdichte von  $2 \text{ KA/m}^2$  elektrolysiert. Um die Konzentration der Natronlauge im Käthodenraum und 15 die Konzentration der Schwefelsäure im Anodenraum während der Elektrolyse konstant zu halten, wird sowohl zum Kathodenraum als auch zum Anodenraum kontinuierlich Wasser zugegeben. Am Ende der Elektrolyse sinkt bei gleichbleibender Spannung die Stromdichte auf etwa  $0,3 \text{ KA/m}^2$  ab. Die Elektrolyse wird bei einem Natriumgehalt unterhalb von 200 ppm in der Mittelkammer abgebrochen. Die während der Elektrolyse ausgefallene Diethylentriaminpentaessigsäure wird abfiltriert, mit wenig destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die Diethylentriaminpentaessigsäure liegt in einer Reinheit von 99,8 % vor. Die Materialausbeute beträgt mehr 20 als 96,5 %. Für die Natriumübertragung wird eine mittlere Stromausbeute 25 von 88 % gemessen.

## Beispiel 2

Eine dreigeteilte Elektrolysezelle wird mit zwei handelsüblichen Kationenaustauschermembranen von je  $0,15 \text{ m}^2$  zur Trennung der Mittelkammer vom Anoden- und Kathodenraum bestückt. Beide Kationenaustauschermembranen bestehen aus einem Copolymerisat aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten perfluorierten Ethern, die  $\sim 7,5 \text{ mval}$  Sulfonsäuregruppen pro g trockene Membran enthalten. Als Kathode wird eine Eisenelektrode mit einer Oberfläche von  $0,15 \text{ m}^2$  verwendet, die gemäß der DE-OS 30 03. 819 mit einer Nickel-Eisen-Legierung (20 Gew.% Nickel, 80 Gew.% Eisen) beschichtet ist. Die Anode besteht aus einer  $0,15 \text{ m}^2$  großen Titanalektrode und ist oberflächlich mit Platin dotiert. Als Katholyt wird eine 20 gew.%ige wäßrige Natronlauge und als Anolyt eine 10 gew.%ige wäßrige Phosphorsäure eingesetzt. In der Mittelkammer der Elektrolysezelle werden 30 kg einer 25 gew.%igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediaminetriessigsäure umgepumpt und mit einer Stromdichte von  $1,8 \text{ KA/m}^2$  bei einer Temperatur von  $+40^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Die Konzentra-

# BEST AVAILABLE COPY

BASF Aktiengesellschaft

-6- . 7.

3405522  
O.Z. 0050/36964

tion der Natronlauge im Kathodenraum und die der Phosphorsäure im Anodenraum wird während der Elektrolyse durch kontinuierlichen Zusatz von Wasser konstant gehalten. Die Elektrolyse wird abgebrochen, sobald der Natriumgehalt in der Mittelkammer der Elektrolysezelle auf einen Wert unterhalb von 300 ppm Natrium abgesunken ist. Die während der Elektrolyse ausgefallene Verbindung der Formel (IV) wird abfiltriert, mit etwas destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel (IV) in einer Reinheit von 99,5 % bei einer Materialausbeute von 92,3 %. Für die Natriumübertragung wird eine mittlere Stromausbeute von ca. 70 % ermittelt.